

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日: 2003. 11. 28

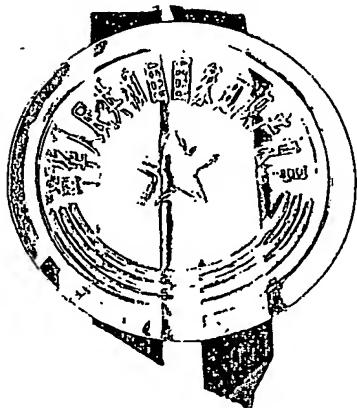
申 请 号: 2003101089743

申 请 类 别: 发明

发明创造名称: 分子筛基纳米复合抗紫外材料、其制备方法和用途

申 请 人: 上海家化联合股份有限公司 复旦大学

发明人或设计人: 张雷、魏少敏、武利民、郭奕光



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2004 年 12 月 8 日

BEST AVAILABLE COPY

## 权 利 要 求 书

1. 一种抗紫外材料，其特征在于采用分子筛基主客体纳米复合材料作为紫外吸收剂。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料，其中分子筛基主客体纳米复合材料的主体选自 X, Y, A, STI, ZSM-5 等微孔沸石分子筛, MCM-41, MCM-48, SBA-15 等介孔分子筛中的一种或几种。
- 10 3. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料，其中分子筛基主客体纳米复合材料的客体选自  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$  金属氧化物纳米团簇中的一种或几种。
4. 权利要求 1 所述抗紫外材料的制备方法，其特征在于，以  $TiCl_3$ 、  
ZnCl<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CeCl<sub>3</sub>、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、FeSO<sub>4</sub> 中的任何一种为起始原料，用离子交换的方法合成  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$  金属氧化物纳米团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。
- 15 5. 根据权利要求 4 所述抗紫外材料的制备方法，其中的离子交换方法包括以下步骤：起始原料溶于水，加入分子筛，静置或搅拌 1~6 小时，过滤，洗涤和干燥，在 400~600℃ 焙烧 4~24 小时。
6. 根据权利要求 4 所述抗紫外材料的制备方法，其中的离子交换方法包括以下步骤：起始原料溶于水，加入低硅分子筛，静置 1 小时，过滤，  
20 洗涤和 80℃ 干燥，在 500℃ 焙烧 12 小时。
7. 权利要求 1 所述抗紫外材料的制备方法，其特征在于，以钛酸正丁酯为起始原料，通过水解反应合成  $TiO_2$  团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。
8. 根据权利要求 7 所述抗紫外材料的制备方法，其中的水解反应包括  
25 以下步骤：将钛酸正丁酯与高硅分子筛在非极性溶剂中混合，惰性气体保护，50~100℃ 回流搅拌 4~48 小时，产物以醇类溶剂洗涤，60~100℃ 干燥，在 400~600℃ 焙烧 4~24 小时。
9. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在化妆品中的应用。
10. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在涂料中的应用。
- 30 11. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在橡胶或塑料工业中的应用。

## 说 明 书

### 分子筛基纳米复合抗紫外材料、其制备方法和用途

#### 5 技术领域

本发明涉及抗紫外材料的合成，具体涉及一种以沸石分子筛和介孔分子筛等晶态孔材料为主体，以纳米团簇  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CeO_2$ 、 $Fe_2O_3$  为客体的抗紫外材料，其制备方法和应用。

#### 10 背景技术

由于现代工业的发展，近年来大气污染加剧，臭氧层的破坏程度日益严重。在相当多的领域抗紫外线已经成为一个迫在眉睫的问题。过度紫外线的危害主要体现在以下几个方面：

15 1：紫外线照射到生物体时会损害构成蛋白质的肽链，导致自由基的产生。自由基又会进一步与其他肽链作用最终导致组织损伤和基因突变。对人体而言将造成皮肤灼伤和皮肤癌的产生。使用防晒护肤品是解决上述问题的有效方法之一。

20 2：紫外线是高能射线，使高分子工业品老化和寿命缩短。因此高分子产品一般都要加入抗紫外剂。

25 在国外，防晒化妆品的研究和使用已达到较高水平，如美国、日本和欧洲，防晒化妆品已成为护肤化妆品开发的重点，欧美防晒化妆品的年增长率为 5-10%。据文献报道，1990 年美国防晒化妆品已占化妆品总量的一半。在我国随着人民生活水平的迅速提高，人们审美和保健意识的增强，众多人士已开始重视对紫外线的防护。我国的防晒产品市场增长率从九十年代中期起一直保持在 20% 以上。而在塑料、橡胶和涂料工业中，抗紫外剂的用量也日益增长，尤其在涂料工业中，高效稳定的抗紫外剂一直是研究开发的重点。

30 目前开发的抗紫外材料分为化学和物理 2 大类。以前者应用居多。化学抗紫外剂一般为有机物，因此与有机相配伍性好，但是普遍具有一定毒性，对皮肤具有刺激性。在直接与人体接触的产品中使用时容易引起过敏

反应，不符合目前人们追求健康的趋势。另外，有机抗紫外剂的光稳定性多数都不够好，在紫外线照射下会分解或氧化。纳米技术的发展为解决上述问题提供了答案。这就是伴随纳米技术发展起来的物理抗紫外剂，即无机纳米抗紫外剂。无机纳米抗紫外剂具有稳定、广谱的特点，在一定程度上弥补了有机抗紫外剂的弱点。但是，无机纳米抗紫外剂的缺点随着应用也日益暴露出来。最典型的就是其表面活性。由于无机纳米粒子具有很高的表面能，在与有机相配伍时极易发生团聚，这将导致抗紫外剂失活。同时，安全性也是纳米粒子应用的潜在问题。

例如纳米 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 具有光催化活性，在日光作用下会产生自由基，这会对人体 DNA 造成伤害。牛津大学的 John Kownland 等在 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的负面影响的研究方面作了充分地研究。他们指出，TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 在光照射下产生氧和氢氧自由基。但是和以前人们的认识不同的是，他们的研究表明真正对人体 DNA 造成损伤的是氢氧自由基，而不是氧自由基。因此通常人们为防护 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的伤害而采用的加入氧自由基清除剂的方法是远远不够的。然而以分子筛为主体的纳米团簇组装，可彻底解决上述问题。

分子筛是一类晶态多孔型材料。它的孔道系统具有孔径大小分布窄，微观高度有序的特点。利用分子筛的孔道为模板，将客体分子组装进入孔道中，可以得到高度有序的纳米团簇排列。这一组装技术不仅可以保证纳米团簇的分散，而且可以在很大程度上提高纳米团簇的性能。在这一领域中的研究中，人们开发了许多组装方法。在半导体客体、配合物客体和某些大分子有机客体组装研究中，一种被称为“瓶中造船”(ship in bottom)的技术发展起来。简言之，先将客体的单体小分子引入分子筛孔道中，然后在孔道中引发合成反应的条件使其发生化合反应。而在某些含氮的碱性有机客体组装研究中，采用原位合成的方法往往有相当好的效果。利用上述方法合成的复合材料在表面上表现为宏观颗粒的形貌，但是实质上却具有纳米团簇的特性。而且由于分子筛的孔道的模板作用，客体以微观高度有序的状态存在。这在很大程度上使材料的性质发生了数量级上的变化。

在防晒化妆品、涂料、橡胶和塑料工业中，这类组装体现出很高的应用价值。无论是传统的有机紫外吸收材料，还是新型无机紫外吸收材料，都可以利用这一技术组装入分子筛孔道中以避免纳米粒子团聚，并且可以

最大程度地降低紫外吸收剂的副作用。更重要的是，由于紫外吸收剂处于微观高度有序状态，其紫外吸收性能可以极大提高。

本发明的一个目的是提供一种抗紫外材料。

本发明另一个目的是提供此种抗紫外材料的制备方法。

5 本发明还有一个目的是提供此种抗紫外材料的用途。

## 发明内容

本发明提供一种抗紫外材料，采用分子筛基主客体纳米复合材料作为紫外吸收剂。其采用的主体为 X, Y, A, STI, ZSM—5, MCM—41 及其 10 系列，SBA—15 及其系列等微孔和介孔分子筛中的一种或几种。采用的客体团簇为  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$  或  $CeO_2$  中的一种或几种。这种抗紫外材料利用分子筛的微观有序的孔道系统作为模板，利用量子限域效应使客体团簇作高度有序的定向排列。既保证纳米团簇彼此间隔面可以稳定存在，又可以很大程度上提高其性能。

15

本发明还提供此类抗紫外材料的两种制备方法。

第一种制备方法以  $TiCl_3$ 、 $Ti(NO_3)_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $CeCl_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeSO_4$  中的任何一种为起始原料，通过离子交换的方法合成  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$  金属氧化物纳米团簇与分子筛复合体的主客体纳米 20 复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

此方法具体包括以下步骤：将起始原料溶于水，加入分子筛，室温下搅拌 3-12 小时，过滤，洗涤，干燥，400-600℃下焙烧 4-24 小时。

或者，将起始原料溶于水，加入低硅分子筛，静置 1 小时，过滤，洗涤和 80℃干燥，在 500℃焙烧 12 小时。

25

第二种制备方法以钛酸正丁酯为起始原料，通过水解反应合成  $TiO_2$  团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

30

此方法具体包括以下步骤：将钛酸正丁酯与高硅分子筛在非极性溶剂中混合，惰性气体保护，50-100℃回流搅拌 4-48 小时，产物以醇类溶剂洗涤，60-100℃干燥，在 400-600℃焙烧 4-24 小时。

本发明进一步提供此类抗紫外材料在化妆品，涂料，橡胶和塑料工业中的应用。

## 具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步阐述，但这些实施例不对本发明构成任何限制。

### 5 实施例 1

X 沸石和 ZnO 组装。

1)称取  $Zn(NO_3)_2$  10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 X 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持  $PH=4\sim 5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

10 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g  $Zn(NO_3)_2$  溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的  $Zn^{2+}$ ，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；

15 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-X-ZnO 粉体。

### 20 实施例 2

Y 沸石和 ZnO 组装过程。

1)称取  $Zn(NO_3)_2$  210.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 Y 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持  $PH=4\sim 5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

25 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g  $Zn(NO_3)_2$  溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的  $Zn^{2+}$ ，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；

30 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，

在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-Y-ZnO 粉体。

### 5 实施例 3

A 沸石和 ZnO 组装过程。

- 1)称取  $Zn(NO_3)_2$  10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 A 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持  $PH=4\sim 5$ ；
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g  $Zn(NO_3)_2$  溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的  $Zn^{2+}$ ，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；

15 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-A-ZnO 粉体。

### 20 实施例 4

STI 沸石和 ZnO 组装过程。

- 1)称取  $Zn(NO_3)_2$  210.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 STI 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持  $PH=4\sim 5$ ；
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g  $Zn(NO_3)_2$  溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的  $Zn^{2+}$ ，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；
- 30 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，

在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-STI-ZnO 粉体。

## 5 实施例 5

ZSM-5 沸石和 ZnO 组装过程。

1)称取  $Zn(NO_3)_2$  10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 ZSM-5 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持  $PH=4\sim 5$ ；

3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；

10 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g  $Zn(NO_3)_2$  溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的  $Zn^{2+}$ ，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；

15 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 ZSM-5-ZnO 粉体。

## 20 实施例 6

MCM-41 和 ZnO 沸石组装过程。

1)称取  $Zn(NO_3)_2$  10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 MCM-41 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持  $PH=4\sim 5$ ；

3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；

25 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g  $Zn(NO_3)_2$  溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的  $Zn^{2+}$ ，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；

30 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，

在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-MCM-ZnO 粉体。

### 5 实施例 7

X 沸石和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组装。

1)称取 FeSO<sub>4</sub> 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 X 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；

3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；

10 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g FeSO<sub>4</sub> 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Fe<sup>2+</sup>，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；

15 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-X-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体。

### 20 实施例 8

Y 沸石和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组装过程。

1)称取 FeSO<sub>4</sub> 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 Y 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；

3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；

25 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；

6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，

30 在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-Y-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体。

### 实施例 9

5 A 沸石和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组装过程。

1)称取 FeSO<sub>4</sub> 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 A 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g FeSO<sub>4</sub> 溶于 40ml 水中，

10 电磁搅拌 1 小时；

5)重复第五步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

15 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体。

### 实施例 10

STI 沸石和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组装过程。

20 1)称取 FeSO<sub>4</sub> 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 STI 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g FeSO<sub>4</sub> 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

25 5)重复第五步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

30 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-ZSM-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体。

### 实施例 11

MCM-41 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  沸石组装过程。

- 1)称取  $\text{FeSO}_4$  10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 5 2)再称取 MCM-41 沸石 2.00g, 放入上述溶液中混合, 保持  $\text{PH}=4\sim 5$ ;
- 3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时;
- 4)静置待分层后倒去上层清液, 再称取 10.00g  $\text{FeSO}_4$  溶于 40ml 水中, 电磁搅拌 1 小时;
- 5)重复第五步三遍, 最后一遍用布氏漏斗抽滤, 去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右;
- 10 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟, 然后置于 30ml 坩埚中, 在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 7)取出坩埚, 将粉体研磨 10~15 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时, 即得到产物 H-MCM- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉体。

15

### 实施例 12

$\text{CeO}_2$  纳米团簇在 X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 沸石中的组装

- 1)称取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  10.00g 溶于 40ml 去离子水中;
- 20 2)再称取沸石(X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 中的任何一种) 2.00g, 放入上述溶液中混合, 保持  $\text{PH}=4\sim 5$ ;
- 3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时;
- 4)静置待分层后倒去上层清液, 再称取 10.00g  $\text{FeSO}_4$  溶于 40ml 水中, 电磁搅拌 1 小时;
- 25 5)重复第五步三遍, 最后一遍用布氏漏斗抽滤, 去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右;
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟, 然后置于 30ml 坩埚中, 在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 7)取出坩埚, 将粉体研磨 10~15 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙30 烧 6 小时, 即得到产物。

### 实施例 13

TiO<sub>2</sub>纳米团簇在 X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 沸石中的组  
装

- 1)称取 TiCl<sub>3</sub> 10.00g 溶于 40ml 去离子水中;
- 5 2)再称取沸石(X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 中的任何一种)  
2.00g, 放入上述溶液中混合;
- 3)在室温下静止 1 小时;
- 4)抽滤, 去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱  
中在 60 °C 下烘干 30 分钟左右;
- 10 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟, 然后置于 30ml 坩埚中,  
在 550°C 下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 7)取出坩埚, 将粉体研磨 10~15 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙烧  
6 小时, 即得到产物。

### 15 实施例 14

制备丙烯酸-氨基清漆的制备:

	wt%
丙烯酸树脂 (70% 固含量)	52.2
氨基树脂 (70% 固含量)	22.3
20 Tinnvin 292	0.5
Tinnvin 1130	0.8
流干硅剂 (10%)	5.0
醋酸丁酯	5.0
二甲苯	10.0
25 乙二醇丁醚醋酸酯	2.7
正丁醇	1.5

合成方法:

- 1 精确称量 丙烯酸树脂、氨基树脂等主要树脂, 放入干净的分散容器中
- 2 先加入高沸点的溶剂醋酸丁酯、乙二醇丁醚醋酸酯稀释树脂, 逐渐增

### 30 大搅拌速度

10.10  
15  
3 把 Tinuvin272 精确称量至需要数量，用少部分乙酸丁酯或二甲苯稀释后加入分散

4 再把各种助剂，如流干硅剂等称量后用同样方法稀释后加入

5 最后把剩余的各种溶剂按量加入，高速分散 20~30mins，转速 2000~  
5 3000rpm

### 实施例 15

#### 防晒乳的制备：

		wt%
10	A. 精制水	50
	聚乙二醇	12
	聚丙烯酸溶液	2
	月桂醇硫酸钠	0.5
	凯松	0.1
15	B. 十四酸异丙酯	10
	十六酸异丙酯	10
	乙酰化羊毛脂	5
	叔丁基羟基苯甲醚	0.05
	C. 纳米复合抗紫外剂	8
20	云母粉	1
	D. 香精	0.85

#### 合成方法：

将 A, B 分别混合搅拌使其溶解，将 A, B, C, 进行乳化，然后加 E，静止 24 小时。

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/CN04/001316

International filing date: 19 November 2004 (19.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN  
Number: 200310108974.3  
Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 February 2005 (14.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**